

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

D

(11)Publication number : 04-076019

(43)Date of publication of application : 10.03.1992

(51)Int.Cl.

C08G 59/40
B32B 15/08
C08J 5/18
C08L 63/00
// C08L 63:00
C08L 71:12

(21)Application number : 02-187866

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.07.1990

(72)Inventor : KATAYOSE TERUO
ODA HIROHARU

(54) CURABLE POLYPHENYLENE ETHER/EPOXY RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition improved in the chemical resistance and heat resistance of a cured product without detriment to its dielectric properties and various performances by mixing an unsaturated polyphenylene ether resin with an epoxy resin in a specified ratio.

CONSTITUTION: 90-10 pts.wt. unsaturated polyphenylene ether desirably one having a viscosity number (in a 0.5g/dl chloroform solution at 30° C) of 0.1-1.9 and prepared by introducing a functional group-containing a C-C double bond and/or a C-C triple bond as a side chain into a polyphenylene ether chain is mixed with 10-90 pts.wt. epoxy resin having at least two epoxy groups in the molecule and optionally a radical initiator, a curing agent, a filler, an antioxidant, a heat stabilizer, a plasticizer, a colorant, a flame retardant, etc., to obtain the title composition desirably having a total content of Cl and Br of 5wt.% of above.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-76019

⑭ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑮ 公開 平成4年(1992)3月10日
C 08 G 59/40	NKH	8416-4 J	
B 32 B 15/08		7148-4 F	
C 08 J 5/18	CEZ	8517-4 F	
C 08 L 63/00	NJY	8416-4 J	
// C 08 L 63:00			
71:12			

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全 16 頁)

⑯ 発明の名称 硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物

⑰ 特 願 平2-187866

⑱ 出 願 平2(1990)7月18日

⑲ 発 明 者 片 寄 照 雄 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 小 田 弘 治 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 野崎 鎮也

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂および (b) エポキシ樹脂からなる硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物であって、(a)成分と (b)成分の和 100重量部を基準として (a)成分が90～10重量部、(b)成分が10～90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。
2. 塩素および臭素の合計の含量が5重量%以上である請求項1記載の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。
3. 形状がフィルムである請求項1または2記載の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。
4. 請求項1または2記載の硬化性ポリフェニレン

エーテル・エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。

5. 形状がフィルムである請求項4記載の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物。

6. (a) 不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂、(b) エポキシ樹脂、および (c) 基材からなる硬化性複合材料であって、(a)成分と (b)成分の和 100重量部を基準として (a)成分が90～10重量部、(b)成分が10～90重量部であり、かつ (a)～(c)成分の和 100重量部を基準として (c)成分が5～90重量部であることを特徴とする硬化性複合材料。

7. 塩素および臭素の合計の含量が (a)成分と (b)成分の和を基準として5重量%以上である請求項6記載の硬化性複合材料。

8. 請求項6または7記載の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料。

9. 請求項8記載の硬化複合材料と金属箔からなる積層体。

10. 金属ベース上に請求項8記載の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した積層板。
11. 金属ベース上の少なくとも片面に請求項8記載の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最表層に金属箔が積層されていることを特徴とする金属張り積層板。
3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物およびこれを硬化して得られる硬化体に関する。

さらに本発明は、該樹脂組成物と基材からなる複合材料、その硬化体、硬化体と金属箔からなる積層体、および硬化体と金属板からなる積層板に関する。

本発明の樹脂組成物は、硬化後において優れた耐薬品性、誘電特性、耐熱性、難燃性を示し、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶縁材料、耐熱材料等に用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基

板、セミリジッド基板、放熱特性に優れた基板等として用いることができる。

〔従来の技術〕

近年、通信用、民生用、産業用等の電子機器の分野における実装方法の小型化、高密度化への指向は著しいものがあり、それに伴って材料の面でもより優れた耐熱性、寸法安定性、電気特性が要求されつつある。例えばプリント配線基板としては、従来からフェノール樹脂やエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を材料とする銅張り積層板が用いられてきた。これらは各種の性能をバランスよく有するものの、電気特性、特に高周波領域での誘電特性が悪いという欠点を持っている。この問題を解決する新しい材料としてポリフェニレンエーテルが近年注目をあび銅張り積層板への応用が試みられている。

特公昭64・3228号公報には、ポリフェニレンエーテルと各種のエポキシ樹脂との組み合わせが開示されている。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールAや3,3',5,5'-テトラプロモビス

- 3 -

フェノールAのポリグリシジルエーテル、エポキシフェノールノボラック樹脂等一般のものが使用されており、アミン類をはじめとする様々な公知の硬化剤を用いることによって硬化が行われている。しかしこの硬化物は耐薬品性にひどく劣っており、プリント基板材料に要求される耐トリクロロエチレン性をまったく示さない。

耐薬品性を改善し、さらに難燃性を付与した材料として、特開平2-55721号および同55722号公報には、(i)ビスフェノールポリグリシジルエーテル、エポキシノボラック、臭素化ビスフェノールの反応生成物からなる樹脂組成物、(ii)ポリフェニレンエーテル、(iii)ノボラック樹脂、(iv)イミダゾールおよびポリアミン類、(v)亜鉛塩、(vi)Sb₂O₅からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この硬化体においても耐トリクロロエチレン性の改善はなお不十分であり、トリクロロエチレン煮沸後においてはさらつき等外観の著しい変化が認められる。また特開平2-55721号公報中の実施例6に示されるよう

- 4 -

に、ポリフェニレンエーテルを全樹脂組成中の約1/2も用いているにもかかわらず、誘電率は4.18と十分な改良は行われていない。これは市販のガラス/エポキシ樹脂銅張り積層板の誘電率4.5(樹脂量約40%)とほぼ同一のレベルである。

一方、ヨーロッパ特許公報第315829号には、ポリフェニレンエーテル、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、およびアミン硬化剤からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながらこの硬化物の耐薬品性については、同明細書中には何ら説明がなされておらず、最近増々要求特性が厳しくなっているため前記特公昭64-3228号と同様より一層の耐薬品性の改善が待たれている。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は以上のような事情に鑑みてなされたものであり、ポリフェニレンエーテルの優れた誘電特性とエポキシ樹脂のバランスのとれた各種の性能および経済性を兼ね備え、かつ硬化後において優れた耐薬品性と耐熱性を示す新規な硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供

- 5 -

- 6 -

しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上述のような課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、本発明の目的に沿った新規な樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。本発明は次に述べる7つの発明より構成される。

すなわち本発明の第1は、(a)不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂および(b)エポキシ樹脂からなる硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物であって、(a)成分と(b)成分の和100重量部を基準として(a)成分が90~10重量部、(b)成分が10~90重量部であることを特徴とする硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、上記第1発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を硬化して得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を提供する。

本発明の第3は、上記第1発明の硬化性ポリ

フェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物と基材からなる硬化性複合材料を提供する。

本発明の第4は、上記第3発明の硬化性複合材料を硬化して得られた硬化複合材料を提供する。

本発明の第5は、上記第4発明の硬化複合材料と金属箔からなる積層体を提供する。

本発明の第6は、金属ベース上に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層を積層した積層板を提供する。

最後に本発明の第7は、金属ベース上の少なくとも片面に上記第4発明の硬化複合材料からなる絶縁層が積層されており、かつ該絶縁層の少なくとも最表層に金属箔が積層された金属張り積層板を提供する。

以上の7つの発明について以下に詳しく説明する。

まず本発明の第1および第2である硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物とその硬化体について説明する。

硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂

組成物の(a)成分として用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂とは、ポリフェニレンエーテル類に対して側鎖として炭素-炭素二重結合および/または炭素-炭素三重結合を含む官能基を導入したものを指す。その好適な例としては、例えば次の一般式(I)で表わされるポリフェニレンエーテル樹脂と一般式(III)のアルケニルハライドおよび/または一般式(IV)のアルキニルハライドの反応生成物からなる樹脂であって、

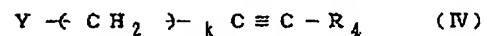
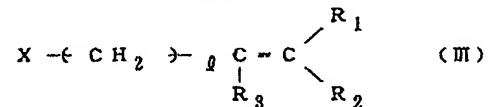


(式中、mは1~6の整数であり、Jは次式(II)で表わされる単位から実質的に構成されるポリフェニレンエーテル類であり、



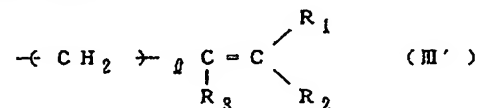
Qはmが1のとき水素原子を表わし、mが2以上のときは1分子中に2~6個のフェノール性水酸

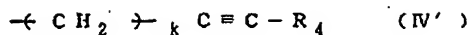
基を持ち、フェノール性水酸基のオルト位およびパラ位に重合不活性な置換基を有する多官能性フェノール化合物の残基を表わす。)



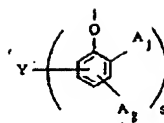
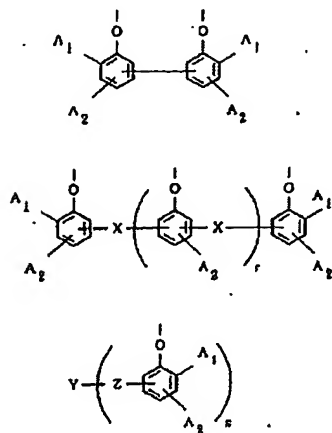
(式中、l, kは各々独立に1~4の整数であり、X, Yは各々独立に塩素、臭素またはヨウ素であり、R₁~R₄は各々独立に水素、メチル基またはエチル基である。)

Xおよび/またはY、下記アルケニル基および/またはアルキニル基がそれぞれ共有的にポリフェニレンエーテル樹脂に結合している樹脂を挙げることができる。





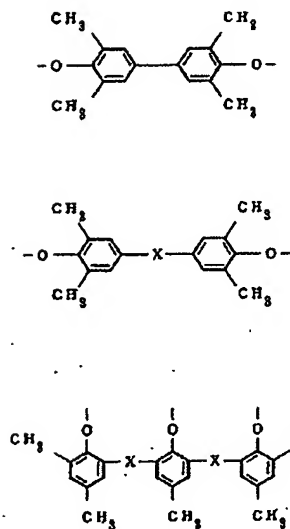
一般式 (I) のポリフェニレンエーテル樹脂について説明すると、Q の代表的な例としては、次の 4 種の一般式で表わされる化合物群が挙げられる。



〔式中、 A_1 、 A_2 は同一または異なる炭素数 1~4 の直鎖状アルキル基を表わし、X は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体、酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし、Y は脂肪族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、芳香族炭化水素残基およびそれらの置換誘導体、アラルキル基およびそれらの置換誘導体を表わし、Z は酸素、硫黄、スルホニル基、カルボニル基を表わし A_2 と直接結合した 2 つのフェニル基、 A_2 と X、 A_2 と Y、 A_2 と Z の結合位置はすべてフェノール性水酸基のオルト位およびパラ位を示し、 r は 0~4、 s は 2~6 の整数を表わす。〕

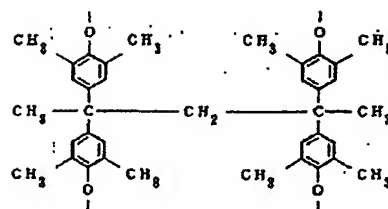
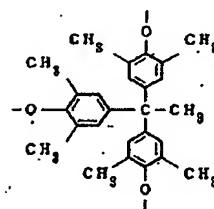
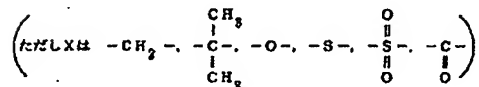
具体例として、

- 11 -



- 13 -

- 12 -

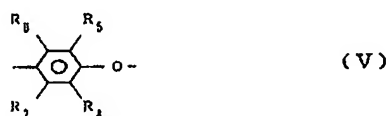


等がある。

- 14 -

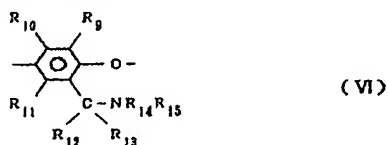
一般式 (I) 中の J で表わされるポリフェニレンエーテル鎖中には、該ポリフェニレンエーテル樹脂の耐熱性、熱安定性を低下させない限りにおいて以下に述べる単位または末端基のうち一種または二種以上が含まれていてもよい。

i) 次の一般式で表わされる単位であって (II) 以外のもの、



〔式中、 $R_5 \sim R_8$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わす。〕

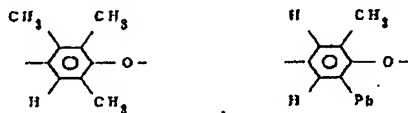
ii) 次の一般式で表わされる単位、



— 15 —

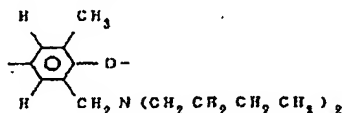
をグラフト重合させて得られる単位または末端基。

一般式 (V) の単位の例としては、



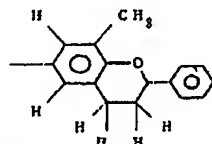
等が挙げられる。

一般式 (VI) の単位の例としては、



等が挙げられる。

一般式 (VII) の末端基の例としては、

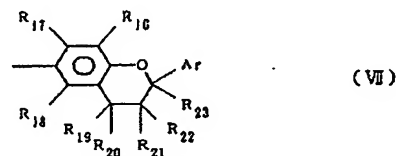


等が挙げられる。

— 17 —

〔式中、 $R_9 \sim R_{15}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 R_{14} , R_{15} が同時に水素であることはない。〕

iii) 次の一般式で表わされる末端基、



〔式中、 $R_{16} \sim R_{20}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基を表わし、 $R_{21} \sim R_{23}$ は各々独立に水素、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アリール基、置換アリール基を表わし、Ar はアリール基、置換アリール基を表わす。〕

iv) 上記式 (II) および一般式 (V) ~ (VII) の単位または末端基に対し、スチレン、メタクリル酸メチルなどの不飽和結合を持つ重合性モノマー

— 16 —

次に一般式 (III) のアルケニルハライドの具体的な例を挙げると、アリルクロライド、アリルプロマイド、アリルアイオダイド、4-プロモ-1-ブテン、トランス-および/またはシス-1-プロモ-2-ブテン、トランス-および/またはシス-1-クロロ-2-ブテン、1-クロロ-2-メチル-プロペン、5-プロモ-1-ペンテン、4-プロモ-2-メチル-2-ブテン、6-プロモ-1-ヘキセン、5-プロモ-2-メチル-2-ペンテン等がある。

一般式 (IV) のアルケニルハライドの具体的な例を挙げるとプロパルギルクロライド、プロパルギルプロマイド、プロパルギルアイオダイド、4-プロモ-1-ブテン、4-プロモ-2-ブテン、5-プロモ-1-ペンテン、5-プロモ-2-ペンテン、1-ヨード-2-ペンテン、1-ヨード-3-ヘキシン、6-プロモ-1-ヘキシン等がある。

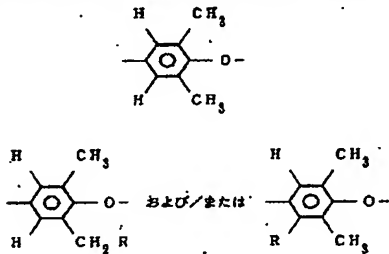
これらのアルケニルハライドおよびアルケニルハライドは、一種のみあるいは二種以上をあわせ

— 18 —

て用いることができる。

本発明の (a) 成分に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂は、例えば特開昭 64-69828 号、同 64-69829 号、特開平 1-113425 号、同 1-113426 号、特開平 1-52041 号、同 1-53703 号に開示された方法に従い、一般式 (I) のポリフェニレンエーテル樹脂を有機金属でメタル化し、続いてアルケニルハライド (III) および／またはアルキニルハライド (IV) で置換反応することにより製造することができる。

本方法に従って製造されるポリフェニレンエーテル樹脂は、少なくとも次の 2 種ないし 3 種の構造式で表わされる単位より構成される。



- 19 -

樹脂自体の熱安定性が低下するので好ましくない。

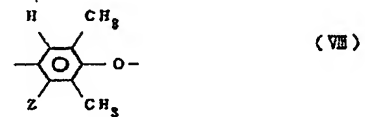
上記の方法で得られる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例としては、以下に述べる樹脂とアリルブロマイド、アリルクロライド、プロパルギルブロマイド、プロパルギルクロライドの反応生成物からなる樹脂を挙げることができる。

2,6-ジメチルフェノールの単独重合で得られるポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のポリスチレングラフト共重合体、2,6-ジメチルフェノールと 2,8,6-トリメチルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと 2,6-ジメチル-3-フェニルフェノールの共重合体、2,6-ジメチルフェノールを多官能性フェノール化合物 Q-(H)_m (m は 1~6 の整数) の存在下で重合して得られた多官能性ポリフェニレンエーテル樹脂、例えば特開昭 88-301222 号、特開平 1-29748 号に開示されているような一般式 (V) および (VI) の単位を含む共重

- 21 -

【式中、R は前記アルケニル基 (III') および／またはアルキニル基 (IV') を表わす。】

さらには上記の他、次の単位を含むこともある。



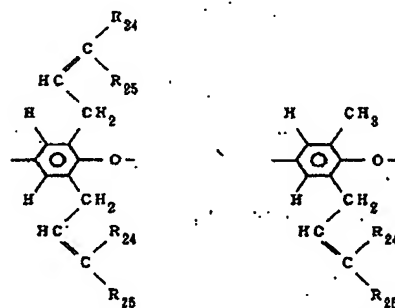
【式中、Z はハロゲンを表わす。】

上記一般式 (VII) に由来するハロゲンの含量は、該ポリフェニレンエーテル樹脂を基準として 0 以上 30 重量% 以下の範囲であり、より好ましくは 0 以上 20 重量% 以下の範囲である。本発明に用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂中には、必ずしもハロゲンが含まれる必要はない。しかしながらハロゲンが特に塩素、臭素である場合には、本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物に難燃性を付与できるという効果がある。難燃性を付与する場合好ましいハロゲンの含量は 1 重量% 以上である。しかし 30 重量% を超えるとポリフェニレンエーテル

- 20 -

合体、例えば特開平 1-135768 号に開示されているような一般式 (V) の単位および一般式 (VII) の末端基を含む樹脂等。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の他の例としては、次のような繰り返し単位を含む樹脂を挙げることができる。



【式中、R₂₄、R₂₅ は各々独立に水素、アルキル基、フェニル基を表わす。】

具体的な例としては、米国特許第 3422062 号に

- 22 -

開示されているような 2-アリル・6-メチルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、米国特許第 3281393 号に開示されているような 2,6-ジアリル・4-ブロモフェノールと 2,6-ジメチル・4-ブロモフェノールの共重合体、特公昭 63-47783 号に開示されているような 2,6-ジブレンルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく 2,6-ビス(2-ブテニル)フェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく 2,6-ジシナミルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、特開昭 58-27719 号に開示されているような 2-ブレンル・6-メチルフェノールの単独重合体、同じく 2-ブレンル・6-メチルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく 2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールの単独重合体、同じく 2-(2-ブテニル)-6-メチルフェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体、同じく 2-シナミル・6-メチルフェノールの単独重合体、同じく 2-シナミル・6-メチル

- 23 -

い。逆に 100モル%を越えると硬化後において非常に脆くなるので好ましくない。

また本発明において用いられる不飽和基が導入されたポリフェニレンエーテル樹脂の分子量については、30℃、0.5g/dl のクロロホルム溶液で測定した粘度数 η_{sp}/C が 0.1~1.0 の範囲にあるものが良好に使用できる。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物の (b)成分として用いられるエポキシ樹脂とは、一分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有するものであればよく、公知のものが一種のみもしくは二種以上組み合わせて用いられる。代表的な例としては、フェノール類またはアルコール類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、カルボン酸類とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジレステル型エポキシ樹脂、アミン類またはシアメル酸とエピクロロヒドリンとの反応によって得られるグリシジリアミン型エポキシ樹脂、二重結合の酸化によって得られる内

- 25 -

フェノールと 2,6-ジメチルフェノールの共重合体等が挙げられる。

また米国特許第 4834742 号に開示されたポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)の 2,6 位のメチル基をビニル基に変換して得られる樹脂、同じくポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)のフェニル基の 3,5 位にビニル基を導入して得られる樹脂も本発明に用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の好ましい例の一つである。

本発明において用いられる不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の不飽和基の含量の範囲は、次式の定義に従った場合 0.1モル%以上 100モル%以下、より好ましくは 0.5モル%以上 50モル%以下が好適である。

不飽和基の含量 =

$$\frac{\text{不飽和基の全モル数}}{\text{フェニル基の全モル数}} \times 100 \quad (\text{モル}\%)$$

不飽和基の含量が 0.1モル%を下まわると硬化後の耐薬品性の改善が不十分となるので好ましくな

- 24 -

部エポキシ樹脂等が挙げられる(これらの詳細については、例えば新保正樹編、「エポキシ樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)を参照のこと)。

以上説明した (a)・(b) 2 つの成分の配合割合は、両者の和 100重量部を基準として (a)成分が 90~10重量部、(b)成分が 10~90重量部であり、より好ましくは (a)成分 80~20重量部、(b)成分 20~80重量部、さらに好ましくは (a)成分 75~80重量部、(b)成分が 25~70重量部の範囲である。

(b)成分が 10重量部未満では耐薬品性が不十分であったり、後述するように金属箔等と接着させた場合、接着強度が得られず好ましくない。逆に (b)成分が 90重量部を越えると誘電特性が低下するので好ましくない。

本発明において、(a)成分として不飽和基と同時に臭素または塩素を含むポリフェニレンエーテル樹脂を用いたり、(b)成分として臭素化エポキシ樹脂を用いると、難燃性の樹脂組成物を得ることができる。難燃性を付与するための好ましいハ

- 26 -

ロゲン含量は、(a)、(b)両成分の和を基準として5重量%以上、より好ましくは10重量%以上である。

上記の (a)、(b) 2つの成分を混合する方法としては、両者を溶媒中に均一に溶解または分散させる溶液混合法、あるいは押し出し機等により加熱して行う溶融ブレンド法等が利用できる。

溶液混合に用いられる溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、トリクロロエチレンなどのハロゲン系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン系溶媒等が単独で、あるいは二種以上を組み合わせ用いられる。

本発明の樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。その製造方法としては、例えば通常の溶媒成膜法（キャスト法）等が利用でき、任意の厚みのものが製造できる。フィルムの製造に適した組成は、特に限定するものではないが、

- 27 -

「樹脂ハンドブック」（日刊工業新聞社、1987）、室井宗一、石村秀一著、「入門エポキシ樹脂」（高分子刊行会、1988）等を参照のこと。

ラジカル開始剤および硬化剤は、それぞれ一種のみを単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の樹脂組成物は、上記のラジカル開始剤、硬化剤の他にその用途に応じて所望の性能を付与する目的で本来の性質を損わない範囲の量の充填材や添加剤を配合して用いることができる。充填材は繊維状であっても粉末状であってもよく、ガラス繊維、アラミド繊維、カーボン繊維、ボロン繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、タルク、雲母、ガラスビーズ、ガラス中空球等を挙げることができる。添加剤としては、酸化防止剤、熱安定剤、帯電防止剤、可塑剤、顔料、染料、特色剤等が挙げられる。また難燃性の一層の向上を図る目的で塩素系、臭素系、リン系の難燃剤や、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $NaSbO_3 \cdot 1/4 H_2O$ 等の難

- 29 -

(a) 成分と (b) 成分の和 100重量部を基準として (a) 成分90~20重量部、(b)成分10~80重量部の範囲が好適である。(b)成分が10重量部未満では前述の通り耐薬品性や金属箔との接着性が不十分であり好ましくない。逆に (b)成分が80重量部を超えるとフィルムが脆くなったり、べたつきが生じて取り扱い性に劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、後述するように加熱等の手段により架橋反応を起こして硬化するが、その際の温度を低くしたり架橋反応を促進する目的でラジカル開始剤や硬化剤を含有させて使用してもよい。

ラジカル開始剤としては、通常の過酸化物が使用できる。

また硬化剤としては、通常のエポキシ樹脂の硬化剤、例えばポリアミン系硬化剤、酸無水物系硬化剤、ポリフェノール系硬化剤、ポリメルカプタン系硬化剤、アニオン重合型触媒型硬化剤、カチオン重合型触媒型硬化剤、潜在型硬化剤等が使用できる（詳細は、例えば新保正樹脂、「エポキ

- 28 -

シ樹脂ハンドブック」(日刊工業新聞社、1987)、室井宗一、石村秀一著、「入門エポキシ樹脂」(高分子刊行会、1988)等を参照のこと。

本発明の第2の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、以上に述べた硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を硬化することにより得られるものである。硬化の方法は任意であり、熱、光、電子線等による方法を採用することができる。

加熱により硬化を行う場合その温度は、ラジカル開始剤、硬化剤の有無やその種類によっても異なるが、80~300℃、より好ましくは150~250℃の範囲で選ばれる。また時間は1分~10時間程度、より好ましくは1分~5時間である。

得られた硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、赤外吸収スペクトル法、高分解能固体核磁気共鳴スペクトル法、熱分解ガスクロ

- 30 -

マトグラフィー等の方法を用いて樹脂組成を解析することができる。

本発明の硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、特に限定するものではないが、フィルム状として良好に使用することができる。

またこの硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、第4発明として後述する硬化複合材料と同様、金属箔および／または金属板と張り合せて用いることができる。

次に本発明の第3および第4である硬化性複合材料とその硬化体について説明する。

本発明の硬化性複合材料は、本発明の第1として上で説明した硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物と基材より構成される。本発明に用いられる基材としては、ロービングクロス、クロス、チョップドマット、サーフェシングマット等の各種ガラス布またはガラス不織布；セラミック繊維布、アスベスト布、金属繊維布およびその他合成もしくは天然の無機繊維布；ポリビニルアルコール繊維、ポリエステル繊維、アクリル

繊維、全芳香族ポリアミド繊維等の合成繊維から得られる織布または不織布；綿布、麻布、フェルト等の天然繊維布；カーボン繊維布；クラフト紙、コットン紙、紙・ガラス混織紙等の天然セルロース系布等が、それぞれ単独で、あるいは2種以上併せて用いられる。

本発明の硬化性複合材料における基材の占める割合は、硬化性複合材料 100重量部を基準として5～90重量部、より好ましくは10～80重量部、さらに好ましくは20～70重量部の範囲である。基材が5重量部より少なくなると複合材料の硬化後の寸法安定性や強度が不十分であり、また基材が90重量部より多くなると複合材料の誘電特性や難燃性が劣り好ましくない。

本発明の複合材料には、必要に応じて樹脂と基材の界面における接着性を改善する目的でカップリング剤を用いることができる。カップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコアルミネートカップリング剤等一般のもの

- 31 -

が使用できる。

本発明の複合材料を製造する方法としては、例えば本発明の第1の項で説明した(a)、(b)成分と、必要に応じて他の成分を前述のハロゲン系、芳香族系、ケトン系等の溶媒もしくはその混合溶媒中に均一に溶解または分散させ、基材に含浸させた後乾燥する方法が挙げられる。

含浸は浸漬（ディッピング）、塗布等によって行われる。含浸は必要に応じて複数回繰り返すことも可能であり、またこの際組成や濃度の異なる複数の溶液を用いて含浸を繰り返し、最終的に希望とする樹脂組成および樹脂量に調整することも可能である。

本発明の第4の硬化複合材料は、このようにして得た硬化性複合材料を加熱等の方法により硬化することによって得られるものである。その製造方法は特に限定されるものではなく、例えば該硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化を行い、所望の厚みの硬化複合材料を得ることができる。ま

- 33 -

- 32 -

た一度接着硬化させた硬化複合材料と硬化性複合材料を組み合わせる新たな層構成の硬化複合材料を得ることも可能である。

積層成形と硬化は、通常熱プレス等を用い同時に行われるが、両者をそれぞれ単独で行ってもよい。すなわち、あらかじめ積層成形して得た未硬化あるいは半硬化の複合材料を、熱処理または別の方法で処理することによって硬化させることができる。

成形および硬化は、温度80～300℃、圧力0.1～1000kg/cm²、時間1分～10時間の範囲、より好ましくは、温度150～250℃、圧力1～500kg/cm²、時間1分～5時間の範囲で行うことができる。

最後に本発明の第5、第6、および第7である積層体、積層板、金属張り積層板について説明する。

本発明の積層体とは、本発明の第4として上で説明した硬化複合材料と金属箔より構成されるものである。また積層板とは、同じく硬化複合材料

- 34 -

と金属板より構成されるものであり、金属張り積層板とは、硬化複合材料、金属箔、および金属板より構成されるものである。

ここで用いられる金属箔としては、例えば銅箔、アルミニウム箔等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、5~200 μm 、より好ましくは5~100 μm の範囲である。

また金属板としては、例えば鉄板、アルミニウム板、ケイ素鋼板、ステンレス板等が挙げられる。その厚みは特に限定されないが、0.2mm~10mm、より好ましくは0.2mm~5mmの範囲である。金属板は使用に先立ち、その接着性を改善するため研磨紙や研磨布によるサンディング、湿式ブラスト、乾式ブラスト等の機械的研磨を行い、さらに脱脂、エッチング、アルサイト処理、化成皮膜処理等を施して用いることができる。アルミニウム板では、研磨後炭酸ナトリウムで脱脂し、水酸化ナトリウムでエッチングするのが好ましいが、特にこの方法に限定されない。

本発明の積層体、積層板、および金属張り積層

板を製造する方法としては、例えば本発明の第3として上で説明した硬化性複合材料と、金属箔および/または金属板を目的に応じた層構成で積層し、加熱加圧下に各層間を接着せしめると同時に熱硬化させる方法を挙げることができる。

例えば積層体においては、硬化性複合材料と金属箔が任意の層構成で積層される。金属箔は表層としても中間層としても用いることができる。

積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料が積層される。

金属張り積層板においては、金属板をベースとしその片面または両面に硬化性複合材料を介して金属箔が積層される。この際金属箔は最表層として用いられるが、最表層以外に中間層として用いてもよい。

上記の他、積層と硬化を複数回繰り返して多層化することも可能である。

金属箔および金属板の接着には接着剤を用いることもできる。接着剤としては、エポキシ系、アクリル系、フェノール系、シアノアクリレート系

- 35 -

等が挙げられるが、特にこれらに限定されない。上記の積層成形と硬化は、本発明の第4と同様の条件で行うことができる。

【実施例】

以下、本発明を一層明確にするために実施例を挙げて説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではない。

以下の実施例には各成分として次のようなものを用いた。

エポキシ樹脂：

・ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂

旭化成 AER 831 エポキシ当量 189

・低臭素化ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂

旭化成 AER 711 エポキシ当量 485
臭素含量 20重量%

・高臭素化ビスフェノールAグリシジルエーテルエポキシ樹脂

ダウケミカル DER 642

- 37 -

- 36 -

エポキシ当量 320 臭素含量 48重量%

クレゾールノボラックエポキシ樹脂

旭化成 E.C.N. 273 エポキシ当量 220

開始剤：

2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)

ヘキシシ-3 (日本油脂パーヘキシシ25B)

硬化剤：

2E4MZ 2-エチル-4-メチルイミダゾール

2MZ 2-メチルイミダゾール

DDM 4,4'-ジアミノジフェニルメタン

BPR t-ブチルフェノールレゾール樹脂 (群栄化学 PS 2657)

PPN フェニルフェノールノボラック樹脂 (群栄化学 PS 2880)

難燃助剤：

Sb₂O₃ (日本精鉱 PATOX-M)

Sb₂O₃ (日産化学 NA-4800)

ガラスクロス：

Eガラス製、目付48g/m²または105g/m²

- 38 -

D ガラス製、口付 87 g/m^2

実施例 1~3

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の合成

平均置換率 14%、 $\eta_{sp}/C = 0.62$ (30℃、 0.5 g/dl 、クロロホルム溶液) のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを特開昭 64-69629 号に開示された公知の方法に従って $\eta_{sp}/C = 0.58$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)より合成した。

硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物および硬化ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物

上記アリル基置換ポリフェニレンエーテルとエポキシ樹脂、開始剤、硬化剤、およびグリシジルメタクリレートを表 1 に示した組成でクロロホルムに溶解させ、テフロン板上に流して成膜した。得られたフィルムは厚さが約 $100 \mu\text{m}$ であった。成膜性はいずれも良好であり、液状エポキシ樹脂 (AER 331) を 85 重量部用いたものでも表面のべ

たつきは認められなかった。

このフィルムをエアーオーブン中で乾燥させた後、真空プレス中で $200^\circ\text{C} \times 2$ 時間の条件で成形・硬化させ、厚さ約 1 mm の硬化物を得た。

この硬化物は、トリクロロエチレン中で 5 分間煮沸しても外観に変化は認められなかった。

比較例 1

アリル基置換ポリフェニレンエーテルの代りにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル) ($\eta_{sp}/C = 0.56$) を用いて、表 1 の組成で実施例 1~3 と同じ操作を繰り返した。得られた硬化物をトリクロロエチレン中で 5 分間煮沸したところ著しい膨潤と反りが認められた。

(以下余白)

表 1

	組 成				硬化条件		a) 耐トリクロロ エチレン性
	不飽和基が導入された ポリフェニレンエーテル 樹脂 (置換基、置換率)	エポキシ樹脂	開始剤	硬化剤	その他	温度 (℃) (hr)	
実施例 1	65 (アリル, 14%)	85 (AER331)	1.95	1.4 (2E4MZ)	8.5(グリジジルメタ クリレート)	200 2	○
実施例 2	50 (アリル, 14%)	50 (AER331)	1.5	2.0 (2E4MZ)	0	200 2	○
実施例 3	35 (アリル, 14%)	65 (AER331)	1.05	2.6 (2E4MZ)	0	200 2	○
比較例 1	35 (-, 0%)	65 (AER331)	0	2.6 (2E4MZ)	0	200 2	×

a) ○ 外観は良好であった。

× 膨潤と反りが認められた。

実施例 4~11

不飽和基を含むポリフェニレンエーテル樹脂の合成

実施例 4~7 および 9 では、実施例 1~3 で用いたものと同じポリマーを用いた。

実施例 8 では、同様の方法で平均置換率 28%、 $\eta_{sp}/C = 0.50$ のアリル基置換ポリフェニレンエーテルを合成して用いた。

実施例 10 では、実施例 1~3 で合成したアリル基置換ポリフェニレンエーテルを、特開昭 64-69628 号に開示された公知の方法に従って平均置換率 14%、 $\eta_{sp}/C = 0.58$ のプロパルギル基置換ポリフェニレンエーテルに変換して用いた。

実施例 11 では、2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンの共存下に 2,6-ジメチルフェノールを酸化重合して得た 2 官能性ポリフェニレンエーテル ($\eta_{sp}/C = 0.40$) を用い、特開平 1-113426 号に開示された公知の方法に従って、3-ブテニル基を導入して用いた。平均置換率は 18%、 η_{sp}/C は 0.38 であった。

— 42 —

の方法で測定し、表 3 に示した通りの良好な結果を得た。

1. 耐トリクロロエチレン性

銅箔を除去した積層体を 25mm 角に切り出し、トリクロロエチレン中で 5 分間煮沸し、外観の変化を目視により観察した。

2. 誘電率、誘電正接

1 MHz で測定を行った。

3. ハンダ耐熱性

銅箔を除去した積層体を 25mm 角に切り出し、260℃ のハンダ浴中に 120 秒間浮かべ、外観の変化を目視により観察した。

4. 銅箔引き剥し強さ

積層体から幅 20mm、長さ 100mm の試験片を切り出し、銅箔面に幅 10mm の平行な切り込みを入れた後、面に対して垂直なる方向に 50mm/分の速さで連続的に銅箔を引き剥し、その時の応力を引張り試験機にて測定し、その応力の最低値を示した。

5. 可燃性

銅箔を除去した積層体から長さ 127mm、幅 12.7

硬化性複合材料

表 2 に示した組成で各成分をトリクロロエチレン中に溶解または分散させた。この溶液にガラスクロスを浸漬して含浸を行い、エアーオープン中で乾燥させた。実施例 4、7 では目付 48g/m² の E ガラスクロス、実施例 6 では目付 87g/m² の D ガラスクロス、実施例 5 および 8~11 では目付 105g/m² の E ガラスクロスをそれぞれ用いた。

得られた硬化性複合材料はいずれも表面のべたつきが無く、取り扱い性に優れたものであった。

積層体

成形後の厚みが約 0.8mm となるように上記の硬化性複合材料を複数枚重ね合わせ、その両面に厚さ 85μm の銅箔を置いてプレス成形機により成形、硬化させて積層体を得た。各実施例の硬化条件を表 3 に示した。圧力はすべて 40kg/cm² とした。いずれの実施例もプレス時の樹脂流れは良好であった。

このようにして得られた積層体の諸物性を以下

— 43 —

mm の試験片を切り出し、UL-94 の試験法に準じて行った。

比較例 2, 3

実施例 7 および 8 において、アリル基置換ポリフェニレンエーテルの代りに $\eta_{sp}/C = 0.58$ のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)を用いて同様の操作を行い、積層板を作製した。この積層板の耐トリクロロエチレン性を測定したところ、表面の著しい白化とガラスクロスの露出が認められた。

(以下余白)

— 44 —

— 45 —

表 2

部 組	不飽和基が導入された ポリフェニレンエーテル 樹脂 (置換基、置換率)	実施例 4		実施例 5		実施例 6		実施例 7		実施例 8		実施例 9		実施例 10		実施例 11		比較例 2		比較例 3	
		35 (7リル、 14%)	40 (7リル、 14%)	40 (7リル、 14%)	40 (7リル、 14%)	40 (7リル、 14%)	35 (7リル、 14%)	05 (7リル、 28%)	35 (7リル、 14%)	40 (プロパルギル、 14%)	20 (3・ブチニル、 18%)	35 (-, 0%)	65 (-, 0%)								
成 員	AER 331	30	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	エポキシ	0	60	60	45	0	0	65	60	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	樹脂	35	0	0	0	85	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	35	35
	ECN 273	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
部 組	開始剤	1.05	1.4	1.4	1.2	1.95	1.2	1.2	1.4	1.2	1.2	1.2	1.2	1.4	1.2	1.2	1.2	DDM 7.8	2MZ 0.7	2MZ 0.7	2MZ 0.7
	硬化剤	2E4MZ 1.3	BPR 16.2	BPR 16.2	DDM 7.3	2MZ 0.7	2E4MZ 0.13	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6	2E4MZ 0.6
部 組	総補助剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Sb ₂ O ₃ Sb ₂ O ₅	0	2.5	2.5	3	0	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
樹脂助剤を除く樹脂組成物 中の元素含量 (重量%)																					
基 材	種類	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Dガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス	Eガラスクロス
	重量%	40	55	50	40	50	40	50	40	50	60	55	40	55	35	40	40	40	40	40	50

表 3

	硬化条件		a) 耐トリクロロ エチレン性	誘電率	誘電正接	ハンダ耐熱性 ^{a)}	銅箔引き剥し強さ (kg/cm)	難燃性 UL-94
	温度 (℃)	時間 (hr)						
実施例4	180	2	○	3.7	0.013	○	2.0	V-0
実施例5	220	0.5	○	3.9	0.009	○	1.3	V-0
実施例6	220	0.5	○	3.6	0.008	○	1.3	V-0
実施例7	180	2	○	3.6	0.011	○	2.0	V-0
実施例8	180	2	○	3.5	0.005	○	1.9	V-0
実施例9	220	0.5	○	4.1	0.010	○	1.3	V-0
実施例10	220	0.5	○	3.9	0.008	○	1.4	V-0
実施例11	180	2	○	4.1	0.014	○	2.1	V-0
比較例2	180	2	×	3.6	0.010	○	1.9	V-0
比較例3	180	2	×	3.6	0.005	○	2.0	V-0

a) ○ 外観は良好であった。

× 表面が白化し、ガラスクロスが露出が認められた。

実施例 11

研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ1.0mmのアルミニウム板上に実施例7で得られた硬化性複合材料3枚を積層し、180℃、2時間、40kg/cm²の条件でプレス成形して積層板を作製した。

この積層板の熱抵抗は24℃/Wであり、アルミニウム板を使用しない場合(80℃/W)に比べて熱放散性に優れたものであった。

熱抵抗は、85mm×50mmのサンプル上に回路を形成し、100Ωのチップ抵抗をハンダ付けし、電圧印加後の温度上昇を測定することにより行った。

実施例 12

研磨、脱脂、エッチング処理を施した厚さ1.0mmのアルミニウム板上に実施例5で得られた硬化性複合材料3枚と厚さ35μmの銅箔を積層し、220℃、80分、40kg/cm²の条件でプレス成形して金属張り積層板を作製した。

この金属張り積層板の熱抵抗を実施例11と同様の方法で測定したところ23℃/Wであり、熱放散性に優れたものであった。

〔発明の効果〕

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物は、溶媒成膜性が良好であり、液状エポキシ樹脂を主成分として用いても表面のべたつきがない取り扱い性に優れたフィルムや硬化性複合材料が得られる。またプレス時の樹脂流れも良好である。

本発明の硬化性ポリフェニレンエーテル・エポキシ樹脂組成物を用いて得られる積層体、積層板、金属張り積層板は、良好な耐薬品性と優れた誘電特性を兼ね備えた材料である。

すなわち、煮沸トリクロロエチレンに対する十分な耐性を持ち、かつエポキシ樹脂を主成分としているにもかかわらずほぼ4.0以下の誘電率を示す。

この他耐熱性、難燃性、金属との接着性、寸法安定性、あるいは熱放散性等の諸物性においてバランスのとれた特性を示す。

従って本発明の材料は、電気産業、電子産業、宇宙・航空機産業等の分野において誘電材料、絶

- 48 -

縁材料、耐熱材料等として用いることができる。特に片面、両面、多層プリント基板、セミリジッド基板、金属ベース基板、多層プリント基板用プリプレグとして好適に用いられる。

- 49 -

特許出願人 旭化成工業株式会社

代理人 弁理士 野崎 誠也

- 50 -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.